

SEPARATION MEMBRANE AND SEPARATION

Patent Number: JP5237352
Publication date: 1993-09-17
Inventor(s): YAMAGUCHI TAKEHISA; others: 02
Applicant(s): TONEN CHEM CORP
Requested Patent: ☐ JP5237352
Application Number: JP19920078335 19920228
Priority Number(s):
IPC Classification: B01D71/40; B01D71/26
EC Classification:
Equivalents: JP3219298B2

Abstract

PURPOSE: To provide a separation membrane which highly selectively separates the specified organic material from various kinds of organic mixtures and is excellent in strength and durability.

CONSTITUTION: A polyethylene narrow porous membrane 1 is given plasma graft polymerization with an acrylic monomer and a crosslinkable monomer and narrow pores 2 of fine porous membrane 1 are practically clogged by an acrylic graft crosslinked polymer 3 to form a separation membrane for organic solvent mixing.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-237352

(43)公開日 平成5年(1993)9月17日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 71/40		8822-4D		
71/26		8822-4D		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-78335

(22)出願日 平成4年(1992)2月28日

(71)出願人 000221627

東燃化学株式会社

東京都中央区築地4丁目1番1号

(72)発明者 山口 猛央

埼玉県越谷市大里40-1 パークハイツ越谷545

(72)発明者 中尾 真一

東京都板橋区赤塚4-13-14-203

(72)発明者 木村 尚史

東京都練馬区石神井台1-19-9

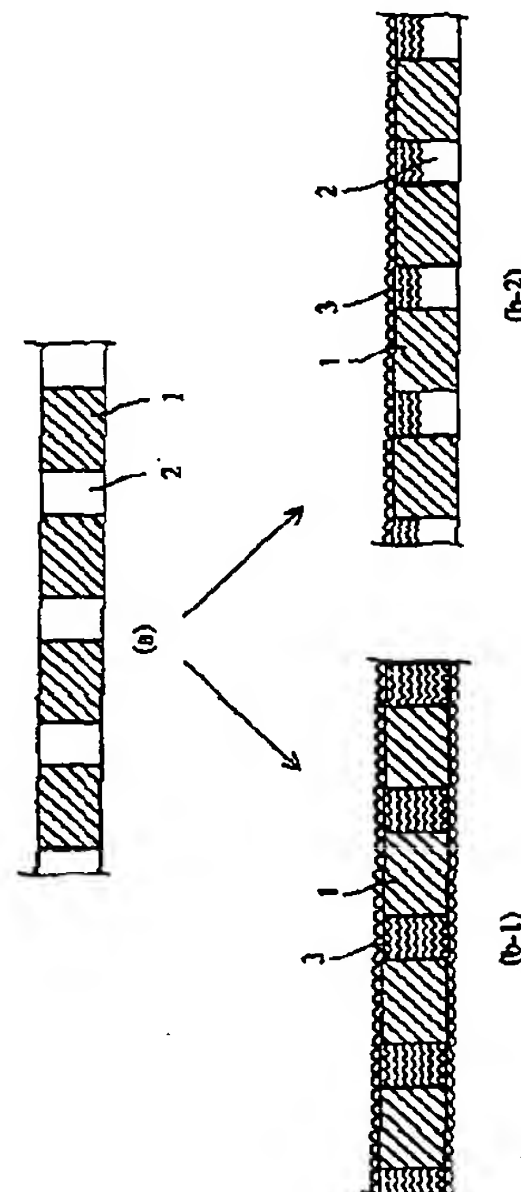
(74)代理人 弁理士 高石 橋馬

(54)【発明の名称】 分離膜及び分離方法

(57)【要約】

【目的】 種々の有機混合物から特定の有機物を高い選択性をもって分離することができ、かつ強度や耐久性にも優れた分離膜を提供する。

【構成】 ポリエチレン微多孔膜1に、アクリルモノマー及び架橋性モノマーをプラズマグラフト重合し、もって微多孔膜1の細孔2をアクリル系グラフト架橋重合体3により実質的に閉塞してなる有機溶媒混合物用分離膜である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエチレン微多孔膜に、アクリルモノマー及び架橋性モノマーをプラズマグラフト重合し、もって前記微多孔膜の細孔をアクリル系グラフト架橋重合体により充満してなることを特徴とする有機溶媒混合物用分離膜。

【請求項2】 ポリエチレン微多孔膜に、アクリルモノマー及び架橋性モノマーを用いてプラズマグラフト重合を行って前記微多孔膜の細孔をアクリル系グラフト架橋重合体により充満してなる分離膜を用い、パーベイパレーション法又は逆浸透法によりアクリル系グラフト架橋重合体に親和性のある有機溶媒を選択的に分離することを特徴とする有機溶媒混合物の分離方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は有機溶媒混合物の分離膜及び分離方法に関し、特にアクリル系重合体と親和性の大きな有機溶媒を、アクリル系重合体と親和性の小さな有機溶媒から分離することができる分離膜、及びその分離膜を用いた分離方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 細孔を有する膜を用いて種々の混合物を分離する膜分離法は、近年益々さかんになり、その技術は様々な分野で応用されつつある。また膜分離法における分離対象物も固体-液体混合物のみならず、液体-液体、気体-気体、気体-液体混合物と広い範囲にわたり、種々の混合物に対する分離膜及び分離技術の開発に関心が集まっている。

【0003】 膜分離法による有機溶媒の分離も注目されている分野の一つであり、従来簡単な方法では分離できなかった混合物（例えば、沸点が近接していて蒸留による分離が困難な混合物、共沸混合物、熱に弱い物質を含む混合物等）を分離又は濃縮する方法として研究されている。有機溶媒の混合物の膜分離法にはパーベイパレーション法及び逆浸透法が好適である。

【0004】 ところでパーベイパレーション法や逆浸透法を含めた膜分離法における分離の精度、及び効率は、膜自体の性能に依存するので、強度、耐久性、分離選択性に優れた膜を開発することが重要であり、これまで様々な高分子膜が提案されている。

【0005】 例えば特開昭50-98568号は、細孔を有する高分子重合体フィルムの細孔内表面に重合性単量体をグラフト集合させた透過膜を開示している。この透過膜は耐久性、耐熱性及び耐薬品性に優れたポリエチレン等の細孔を有する高分子重合体フィルムを基材として用い、分離対象物に親和性を有する重合性単量体を細孔内表面にグラフト重合している。しかしながらこの分離膜は、逆浸透法による水性混合物の分離には適するが、ベンゼン/シクロヘキサン混合物のような有機溶媒系混合物の分離においては、その性能は十分とは言えない。

【0006】 また特開昭52-122279号は、不飽和カルボン酸等に由来する酸基を含有する脂肪族オレフィン重合体からなる分離膜を開示している。この分離膜は、脂肪族オレフィン重合体等からなる膜基材の表面に、ラジカル反応、光照射又は電子線照射による架橋反応によって、不飽和カルボン酸等を重合している。この分離膜はパーベイパレーション法に用いることができ、特に有機溶媒の混合液から不飽和化合物を比較的容易に分離することができる。しかしながら、この膜は実用的には多孔性支持体にのせて使用するなど、膜の性能はまだ十分でない。

【0007】 優れた分離膜とするには、基本的に、分離する化合物との親和性を選択的に高める必要がある。しかしながら、分離膜全体を目的成分に親和性のある材質とすれば、分離膜が膨潤してしまい、可塑化効果により高い分離選択性が得られなくなる。また分離膜の機械的強度や耐久性の低下の問題も起きる。

【0008】 そこで、有機溶媒中で膨潤しない材料からなる微多孔膜を基材として用い、この膜の細孔を実質的にポリマーで埋めた構造の複合膜からなる分離膜の開発が行われている。ここで、細孔を埋めるポリマーは分離対象物に良好な親和性を有するものであり、膜全体としては膨潤を抑制しつつ、特定成分のみをポリマーが充満した細孔を通過させて分離する。

【0009】 このような分離膜として、特開平3-98632号には、ポリエチレン微多孔膜にアクリル系モノマーをグラフト重合し、細孔をアクリルグラフト重合体により実質的に充満したものが開示されている。この分離膜は、たとえばベンゼン/シクロヘキサン混合物からベンゼンを高い選択性をもって良好に分離することができる。しかしながら、本発明者等の研究によると、この分離膜を逆浸透法に適用した場合、分離選択性が良好ではない。

【0010】 したがって本発明の目的は、種々の有機混合物から特定の有機物を高い選択性をもって分離することができ、かつ強度や耐久性にも優れた分離膜を提供することである。

【0011】 また本発明のもう一つの目的は、有機溶媒混合物に対する選択性の高い分離方法を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】 上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、ポリエチレンの微多孔膜の表面に、アクリルモノマーと架橋性モノマーを用いてプラズマグラフト重合を行うことにより、微多孔膜の細孔をアクリル系グラフト架橋重合体で実質的に閉塞した分離膜とすれば、アクリル系グラフト架橋重合体に親和性を有する有機溶媒を選択的に透過することができ、また分離膜の強度、耐久性も良好で、パーベイパレーション法のみならず逆浸透法にも適用することができることを発見

し、本発明を完成した。

【0013】すなわち有機溶媒混合物の分離に使用する本発明の分離膜は、ポリエチレン微多孔膜に、アクリルモノマー及び架橋性モノマーをプラズマグラフト重合し、もって前記微多孔膜の細孔をアクリル系グラフト架橋重合体により充満してなることを特徴とする。

【0014】好ましい態様では、上記分離膜の基材となるポリエチレン微多孔膜として、重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンからなる微多孔膜で、厚さ $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、空孔率 $30 \sim 95\%$ 、平均孔径 $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$ 、破断強度 400 kg/cm^2 以上であるものを用いる。

【0015】また、有機溶媒混合物を分離する本発明の方法は、ポリエチレン微多孔膜に、アクリルモノマー及び架橋性モノマーを用いてプラズマグラフト重合を行って前記微多孔膜の細孔をアクリル系グラフト架橋重合体により充満してなる分離膜を用い、パーベイパレーション法又は逆浸透法によりアクリル系グラフト架橋重合体に親和性のある有機溶媒を選択的に分離することを特徴とする。

【0016】以下本発明を詳細に説明する。まず本発明の分離膜について説明する。

【0017】本発明の分離膜はポリエチレン微多孔膜を基材とする。ポリエチレン微多孔膜としては、超高分子量ポリエチレン、あるいは超高分子量ポリエチレンを含むポリエチレン組成物からなるものを用いることができるが、強度等の観点から超高分子量ポリエチレンからなるものを用いるのがよい。

【0018】超高分子量ポリエチレンからなる微多孔膜を分離膜の基材とする場合、その材料として用いる超高分子量ポリエチレンは、エチレンの単独重合体またはエチレンと10モル%以下の α -オレフィンとの共重合体からなる結晶性の線状超高分子量ポリエチレンである。その分子量は、重量平均分子量が 5×10^5 以上、好ましくは $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$ である。超高分子量ポリエチレンの重量平均分子量は得られる分離膜の機械的強度に影響する。重量平均分子量が 5×10^5 未満では極薄で高強度の分離膜が得られない。一方、重量平均分子量の上限は特に限定されないが、重量平均分子量が 1×10^7 を超えると延伸加工による薄膜化が難しいので好ましくない。

【0019】超高分子量ポリエチレン微多孔膜の材料として、上記以外に、超高分子量ポリエチレンに他の比較的高分子量のポリエチレンを配合したものを用いることができる。この場合、重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンを1重量%以上含有し、重量平均分子量/数平均分子量が $10 \sim 300$ のポリエチレン組成物からなるものが好ましい。

【0020】上記ポリエチレン組成物の重量平均分子量/数平均分子量は、 $10 \sim 300$ 、好ましくは $12 \sim 250$ である。重量平均分子量/数平均分子量が10未満では、平均

分子鎖長が大きく、溶解時の分子鎖同志の絡み合い密度が高くなるため、高濃度溶液の調製が困難である。また300を超えると、延伸時に低分子量成分の破断が起こり膜全体の強度が低下する。

【0021】なお、重量平均分子量/数平均分子量は、分子量分布の尺度として用いられるものであり、この分子量の比が大きくなるほど分子量分布の幅は拡大する。すなわち重量平均分子量の異なるポリエチレンからなる組成物においては、組成物の分子量の比が大きいほど、配合するポリエチレンの重量平均分子量の差が大きく、また小さいほど重量平均分子量の差が小さいことを示している。

【0022】このようなポリエチレン組成物において、超高分子量ポリエチレンの含有量は、上述したようにポリエチレン組成物全体を100重量%として1重量%以上とするのがよい。超高分子量ポリエチレンの含有量が1重量%未満では、延伸性の向上に寄与する超高分子量ポリエチレンの分子鎖の絡み合いがほとんど形成されず、高強度の微多孔膜を得ることができない。一方、上限は特に限定的ではないが、90重量%を超えると、目的とするポリエチレン溶液の高濃度化の達成が困難となる。

【0023】またポリエチレン組成物中の超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレンは、重量平均分子量が、 7×10^5 未満のものであるが、分子量の下限としては 1×10^4 以上のものが好ましい。重量平均分子量が 1×10^4 未満のポリエチレンを用いると、延伸時に破断が起こりやすく、目的の微多孔膜が得られないので好ましくない。特に重量平均分子量が 1×10^5 以上 7×10^5 未満のポリエチレンを超高分子量ポリエチレンに配合するのが好ましい。

【0024】このようなポリエチレンとしては、前述の超高分子量ポリエチレンと同種のものが挙げられるが、特に高密度ポリエチレンが好ましい。

【0025】なお、上記超高分子量ポリエチレン微多孔膜には、単独の場合又は組成物の場合のいずれにおいても、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、無機充填剤などの各種添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

【0026】次に、超高分子量ポリエチレン微多孔膜の製造方法について説明する。まず超高分子量ポリエチレン単独からなる微多孔膜の場合は、例えば特開昭60-242035号に記載の方法で製造することができる。

【0027】次に、超高分子量ポリエチレンに比較的高分子量のポリエチレンを配合してなるポリエチレン組成物からなる微多孔膜の場合、以下の方法により製造することができる。

【0028】まず、上述のポリエチレン組成物を溶媒に加熱溶解することにより、高濃度溶液を調製する。この溶媒としては、ポリエチレン組成物を十分に溶解できる

ものであれば特に限定されず、上記特開昭60-242035号に記載のものと同じでよい。加熱溶解は、ポリエチレン組成物が溶媒中で完全に溶解する温度で撹拌しながら行う。その温度は使用する重合体及び溶媒により異なるが、140～250℃の範囲が好ましい。また、ポリエチレン組成物溶液の濃度は、10～50重量%、好ましくは10～40重量%である。

【0029】次に、このポリエチレン組成物の加熱溶液をダイスから押し出して成形する。ダイスは、通常長方形の口金形状をしたシートダイスが用いられるが、2重円筒状の中空系ダイス、インフレーションダイス等も用いることができる。シートダイスを用いた場合のダイスギャップは通常0.1～5mmであり、押し出し成形時には140～250℃に加熱される。この際押し出し速度は、通常20～30cm/分乃至2～3m/分である。

【0030】このようにしてダイスから押し出された溶液は、冷却することによりゲル状物に成形される。冷却は少なくともゲル化温度以下までは50℃/分以上の速度で行うのが好ましい。

【0031】次に、このゲル状成形物を延伸する。延伸は、ゲル状成形物を加熱し、上記と同様に、通常のテンター法、ロール法、インフレーション法、圧延法もしくはこれらの方法の組合せによって所定の倍率で行う。2軸延伸が好ましく、縦横同時延伸または逐次延伸のいずれでもよいが、特に同時2軸延伸が好ましい。

【0032】延伸温度は、ポリエチレン組成物の融点+10℃以下、好ましくは結晶分散温度から結晶融点未満の範囲である。例えば、90～140℃、より好ましくは、100～130℃の範囲である。

【0033】分離膜の基材となるポリエチレン微多孔膜の厚さは0.1～50μmとするのが好ましく、さらに好ましくは0.2～25μmとする。厚さが0.1μm未満では膜の機械的強度が小さく、実用に供することが難しい。一方50μmを超える場合は、厚すぎて透過性能を低下させ、好ましくない。

【0034】微多孔膜の空孔率は30～95%とするのが好ましく、さらに好ましくは50～90%とする。空孔率が30%未満では分離目的物の透過性が不十分となり、一方95%を超えると膜の機械的強度が小さくなり実用性に劣る。

【0035】平均孔径は0.005～1μmの範囲内にあるのが好ましい。平均孔径が0.005μm未満であると、分離の目的物の透過性が不十分となり、また平均孔径が1μmを超えると分離性能が低下する。

【0036】さらに、破断強度を400kg/cm²以上とすることで、細孔内に形成されたアクリル系グラフト架橋重合体（これについては後述する）に溶媒が溶解した際の膨潤に対する耐変形性が十分となる。

【0037】本発明の分離膜では、上述したポリエチレン微多孔膜の少なくとも細孔内表面に、アクリルモノマ

ーと架橋性モノマーがグラフト架橋重合されており、このアクリル系グラフト架橋重合体が実質的に細孔を閉塞した構造を有する。ここで、「グラフト架橋重合されている」とは、いわゆるグラフト共重合体（長い分子鎖に枝状分子鎖が結合したポリマー）同士が、さらに架橋して重合していることを言う。アクリルモノマーと架橋性モノマーを用いたグラフト架橋重合は、後述するようにプラズマグラフト重合法により行なう。

【0038】アクリルモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリル酸エステル等を使用することができ、分離対象物により適宜選択する。

【0039】また、架橋性モノマーは分子中に2個以上の二重結合を有するものであり、それ自体重合して分子鎖を形成するとともに、他の分子鎖と架橋する部位を与えるものである。そのような架橋性モノマーとしては、ビニルアクリレート、ビニルメタクリレート、ジビニルベンゼン、ビニルアクリル酸ブチル等を用いることができる。なお、架橋性モノマーとしては、アクリル系のモノマーを用いるのが好ましいが、その他の架橋性モノマーも使用することができる。架橋性モノマーは、分離対象物及びアクリルモノマーの種類を考慮して適宜設定する。

【0040】グラフト架橋重合におけるアクリルモノマーと架橋性モノマーの配合比は、用いるモノマー種、目的とする分離膜の用途、分離対象物の種類により適宜調整するが、一般に、重量比で1000：1～2：1とするのがよい。

【0041】さらに、本発明では、上述したアクリルモノマー及び架橋性モノマー以外に、第三の重合性モノマーを加えてもよい。アクリルモノマーに、さらにこれと重合可能な第三のモノマーを加えることにより、アクリルモノマーのホモポリマー、またはアクリルモノマーと架橋性モノマーとのコポリマーには大きな親和性を示さない物質も分離可能となる。すなわち、分離対象物に対して親和性の高い第三のモノマーを導入して、分離対象物が大きな親和性を示すような共重合体とすれば、アクリル系ポリマーには親和性の小さなものも分離可能となる。

【0042】このような第三のモノマーを用いた（架橋性の）共重合体をポリエチレン微多孔膜の細孔内に形成する場合には、共重合体の分離対象物に対する溶解性を考慮して第三のモノマー種、及びその配合量を決定するのがよい。

【0043】ベンゼン/シクロヘキサン混合物の分離膜とする場合には、アクリルモノマーとしてメチルアクリレート、架橋性モノマーとしてビニルアクリレートあるいはジビニルベンゼンを用いてグラフト重合を行うのがよい。ポリメチルアクリレート系のポリマーはベンゼンに対して親和性を有し、ベンゼンが溶解することにより

膨潤しようとするが、ポリエチレン微多孔膜と（グラフト重合部における）架橋により変形が抑えられるため、親和性を有さないシクロヘキサンの可塑化効果による溶解拡散は抑制される。そのため、ベンゼンだけが細孔内に形成されたグラフト架橋重合部を通過することになり、分離膜はベンゼン／シクロヘキサン混合物からベンゼンを選択的に透過することになる。なお細孔内では、ポリメチルアクリレート架橋重合体のベンゼンによる膨潤は抑えられ、膜全体もほとんど変形せず、膜強度の低下は生じない。

【0044】また、クロロホルム／*n*-ヘキサンの混合溶液用の分離膜の製造には、アクリルモノマーとしてメチルアクリレート、架橋性モノマーとしてビニルアクリレートを用いてグラフト重合を行うのがよい。

【0045】本発明では、プラズマグラフト重合法によりアクリルモノマーと架橋性モノマーとを用いて微多孔膜の細孔内表面にグラフト架橋重合体を形成する。プラズマグラフト重合法では、ポリエチレン製微多孔膜にプラズマを照射して、ラジカルを生成させた後に、アクリルモノマーと架橋性モノマーとを微多孔膜に接触させグラフト重合する。プラズマグラフト重合としては、気相重合法及び液相重合法があるが、アクリルモノマーを用いたグラフト重合を行うには液相重合法が好ましい。このように、グラフト重合するアクリルモノマー側ではなく、基材となる微多孔膜にラジカルを生成してグラフト重合することにより、細孔内表面にまでアクリルモノマーをグラフト架橋重合することができる。またその際生成したホモポリマーは溶媒により洗い流す。なおポリエチレン微多孔膜の細孔内表面以外の表面にもグラフト重合体が生成されるが、これは実質的な透過性に影響を与えるため、極力少なくすることが望ましい。

【0046】図1は、ポリエチレン微多孔膜1にアクリルモノマーと架橋性モノマーをプラズマグラフト重合して、本発明の分離膜を製造する工程を概念的に示す模式断面図である。図1の(a)に示すように、ポリエチレン微多孔膜1は、膜を貫通する細孔2を多数有している。この微多孔膜に対して、アクリルモノマーと架橋性モノマーとを用いてプラズマグラフト重合を行い、その表面にグラフト架橋重合体を形成する。グラフト架橋重合したアクリル架橋重合体3は、微多孔膜の膜表面部のみならず、細孔内表面にも形成される。(b-1)は細孔がグラフト重合体3により実質的に充填された膜の一態様を示している。また(b-2)はグラフト架橋重合体3が微多孔膜の一方の面に形成されている。ここでグラフト架橋重合体3は細孔内の一部分にまで形成されており、細孔2を閉塞している。本発明の分離膜はこの両者のどちらの構造をとっていてもよい。

【0047】なおプラズマグラフト重合の過程で副生されたホモポリマーは、トルエン等の溶剤を用いて完全に洗い流し、グラフト重合体のみをポリエチレン微多孔膜

の表面上（細孔内表面及び膜表面）に残す。

【0048】プラズマグラフト重合は、具体的には以下の工程からなる。

(a) 10^{-2} ～10mbarの圧力となるアルゴン、ヘリウム、窒素、空気等のガスの存在下で、微多孔膜に対して通常周波数10～30MHz、出力1～1000Wで、1～1000秒のプラズマ処理を行う。

(b) アクリルモノマーを1～10容量%、架橋性モノマーを0.01～2容量%含む無機又は有機溶媒（アクリルモノマー及び架橋性モノマーはこの溶媒に溶解又は懸濁している）に、プラズマ処理を施した微多孔膜を浸漬し、窒素ガス、アルゴンガス等をバブリングしながら、20～100℃で、1～60分間グラフト重合反応を行う。この工程で各モノマーが架橋重合することになる。なお、溶媒としては、水、メタノール等のアルコール、アルコール水溶液等を用いることができる。

(c) 得られた微多孔膜をトルエン、キシレン等で1時間程度洗浄し、乾燥させる。

【0049】以上に示したプラズマグラフト重合法により、架橋したアクリル系グラフト重合体を実質的に微多孔膜の細孔を閉塞してなる分離膜を得ることができる。プラズマグラフト重合はポリエチレン微多孔膜の表面部だけで起こるので、膜基材を劣化させることはない。またグラフト架橋重合体は化学的に膜基材に結合しているため、経時変化を起こすこともない。

【0050】本発明の分離膜では、膜基材であるポリエチレン微多孔膜の細孔を、架橋したアクリル系グラフト架橋重合体が充填していることが必要である。細孔を閉塞したアクリルグラフト架橋重合体が有機溶媒混合物の特定の成分を選択的に取り込み、それを膜の反対側まで透過させる。ポリエチレン微多孔膜の空孔率は高いので、細孔内のアクリル系グラフト架橋重合体を透過する（分離される）物質の量も多くなり、効率のよい分離をすることができる。またポリエチレン微多孔膜及びグラフト重合体の架橋によりアクリル系グラフト重合体自体の膨潤が抑えられるので、膜全体としての強度が低下することもない。

【0051】次に、上述した本発明の分離膜を用いた分離方法について説明する。本発明の方法では、これまでに詳述した本発明の分離膜を用いて、パーベイパレーション法あるいは逆浸透法により有機溶媒混合物の分離を行う。本発明の方法におけるパーベイパレーション法あるいは逆浸透法は、本発明の分離膜を用いること以外は基本的には公知のパーベイパレーションあるいは逆浸透法と同様である。

【0052】パーベイパレーションでは、本発明の分離膜を隔てて1次側に分離対象となる混合液体を供給し、2次側を低圧側とし、混合液体の成分を気体あるいは液体として2次側に取り出す。たとえば、ポリエチレン微多孔膜に対し、メチルアクリレートとビニルアクリレ

ートとを用いてプラズマグラフト重合を行って得られた分離膜でベンゼン／シクロヘキサン混合物の分離を行うと、2次側にはベンゼンが気体あるいは液体として取り出される。

【0053】本発明の分離方法での適用温度範囲は、通常0～120℃、好ましくは10～100℃とする。120℃を超える温度ではポリエチレン微多孔膜の耐熱性が不十分となって膜形状の保持に問題が生じ、また0℃未満では、単位膜面積、膜厚及び時間当たりの透過量が少なくなつて好ましくない。

【0054】また本発明の分離方法に適用できる圧力範囲は200 kg/cm² 以下、好ましくは100 kg/cm² 以下である。200 kg/cm² を超える圧力では超高分子量ポリエチレン微多孔膜の形状保持が困難となる。

【0055】本発明の方法で高い選択分離性をもって分離できる有機液体混合物としては、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、塩素化炭化水素、テトラヒドロフラン、脂肪族アルコール、脂肪族系炭化水素、アセトン等のケトン類、シクロヘキサノール、テトラヒドロフルフラール等の2種又はそれ以上の混合物等が挙げられる。具体的には、上記したベンゼン／シクロヘキサン、ベンゼン／*n*-ヘキサン以外に、ベンゼン／*n*-ヘプタン、トルエン／シクロヘキサン、トルエン／メチルシクロヘキサン、ヘキサン／ヘプタン、トルエン／ベンゼン等が挙げられ、その他に、ベンゼン／水、塩素系有機溶剤／水等の溶解度パラメータの異なる（有機溶剤）混合物が挙げられる。

【0056】

【実施例】本発明を以下の具体的実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例 1

重量平均分子量 25×10^5 、膜厚10μm、空孔率70%、平均孔径0.02μm、破断強度4700kg/cm²の超高分子量ポリエチレン微多孔膜（東燃化学（株）製）に、プラズマ重合装置（サムコ（株）製）を用いてプラズマを照射した。このときのプラズマ処理の条件を表1に示す。

【0057】

表1 プラズマ処理条件	
プラズマ使用電力	10W
プラズマ照射時間	60秒
内圧	0.1mbar
雰囲気	Ar

【0058】次に、プラズマ処理を施した超高分子量ポリエチレン微多孔膜を、メチルアクリレートが4wt%で、ビニルアクリレートが1wt%となるメタノール水溶液（メタノール：水＝10：90）に15分間浸漬した。なお浸漬時のメタノール水溶液の温度を30℃とした。

【0059】浸漬後、超高分子量ポリエチレン微多孔膜をトルエン中で1昼夜洗浄し、室温で乾燥した。乾燥後

に膜の重量を測定し、初期の膜重量からの変化によりグラフト重合量を測定した。重合量は2.07mg/cm²であった。

【0060】この分離膜を用いてパーベイパレーションによりクロロホルム／*n*-ヘキサン（72wt%：28wt%）混合溶液の分離実験を行った。供給液温度を25℃として、そのときの透過流束（Q）及び分離係数（α）を求めた。透過流束（Q）は1.7 kg/m² hrであり、分離係数（α）は21であった。

【0061】実施例 2

実施例1と同様にして、メチルアクリレート及びビニルアクリレートを用い、超高分子量ポリエチレン微多孔膜に対してプラズマグラフト重合を行い、分離膜を得た。

【0062】供給液（クロロホルム（72wt%）／*n*-ヘキサン（28wt%）の混合溶液）の温度を25℃に設定し、逆浸透法により分離実験を行った。操作圧は80kg/cm²とした。このときの透過流束（Q）及び分離係数（α）を求めた。結果を図2に示す。

【0063】比較例 1

架橋性モノマーであるビニルアクリレートを用いない以外は、実施例2と同様の方法で分離膜を作製した。なお、この分離膜では、その細孔中に形成された重合体は架橋していない。

【0064】実施例2と同様の条件で、逆浸透法による分離実験を行った（操作圧80kg/cm²）。しかし、この条件では、比較例1の分離膜は実質的に選択的な透過分離をしなかった。

【0065】以上からわかるように、実施例の分離膜は、クロロホルム／*n*-ヘキサンのような有機液体混合物のパーベイパレーション法による分離において、従来の分離膜に比べ高い分離性能を示す。

【0066】また、従来不可能であった有機液体混合物の逆浸透法による分離を可能とすることができる。本発明の分離膜は、パーベイパレーションと逆浸透法のいずれにも応用可能である。

【0067】

【発明の効果】本発明の分離膜は有機溶媒中に対して良好な耐膨潤性を有し、機械的強度及び耐久性にすぐれる。

【0068】また本発明の分離膜においては、アクリルグラフト架橋重合体が微多孔膜の細孔内を実質的に閉塞しているため、パーベイパレーション法あるいは逆浸透法を用いることにより、グラフト重合体と親和性のある有機物質を高い選択性をもって分離することができる。

【0069】このような分離膜は、有機溶媒混合物のパーベイパレーション法あるいは逆浸透法による分離に好適に用いられ、特に、クロロホルム／*n*-ヘキサン混合物や、ベンゼン／シクロヘキサン混合物の分離、あるいは、水中に微量含まれる有機溶剤成分の分離に有用である。

【図面の簡単な説明】

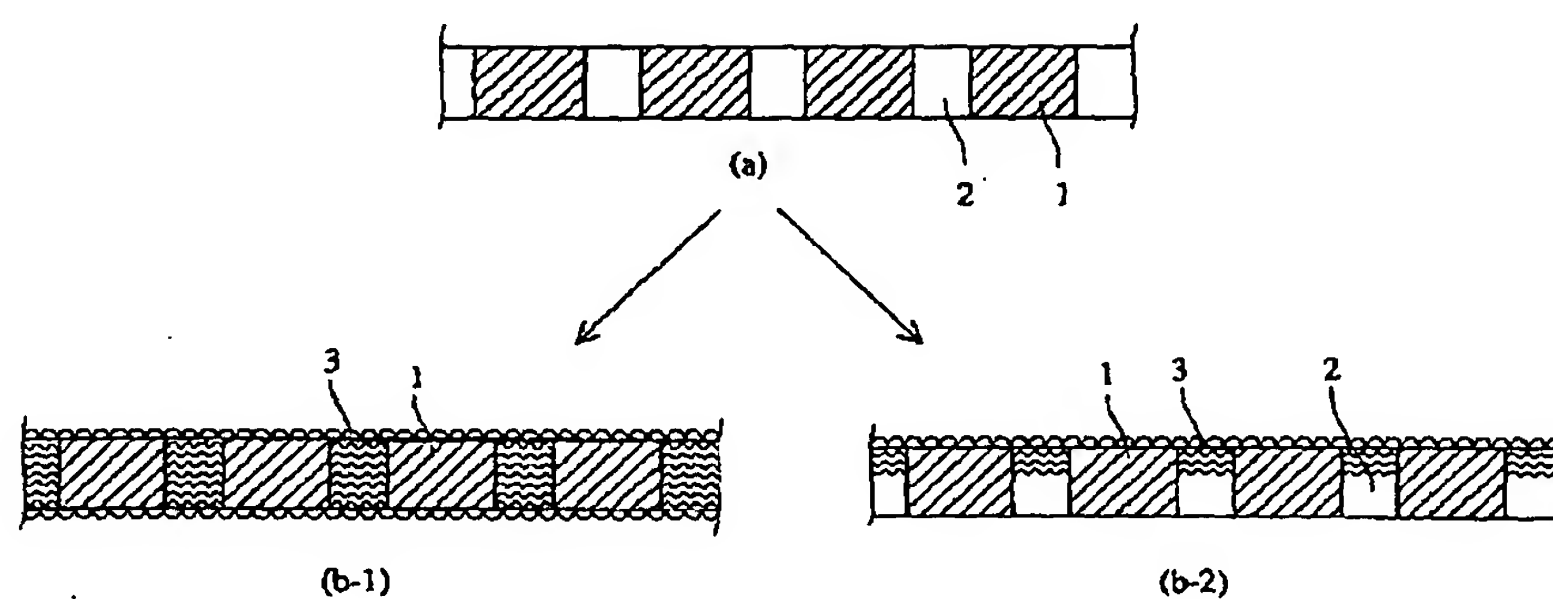
【図 1】ポリエチレン微多孔膜にアクリルモノマーをプラズマグラフト重合する工程を概念的に示す模式断面図であり、(a) はポリエチレン微多孔膜を示し、(b-1) 及び (b-2) はそれぞれグラフト重合されたポリエチレン微多孔膜を示す。

【図 2】実施例 2 の分離膜における透過流速及び分離係数と、逆浸透操作時間との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 ポリエチレン微多孔膜
- 2 細孔
- 3 グラフト架橋重合体

【図 1】



【図2】

